

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2002-169273

(P 2002-169273A)

(43) 公開日 平成14年6月14日 (2002. 6. 14)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	FI	レポート (参考)
G03F 7/004	501 513	G03F 7/004 501 513	2H025 2H096
C08K 3/22 5/00		C08K 3/22 5/00	4E351 4J002
C08L 33/04		C08L 33/04	5E343
審査請求 未請求 請求項の数 9		OL	(全14頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-365280 (P2000-365280)

(22) 出願日 平成12年11月30日 (2000. 11. 30)

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者 久保田 正博

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(74) 代理人 100092071

弁理士 西澤 均

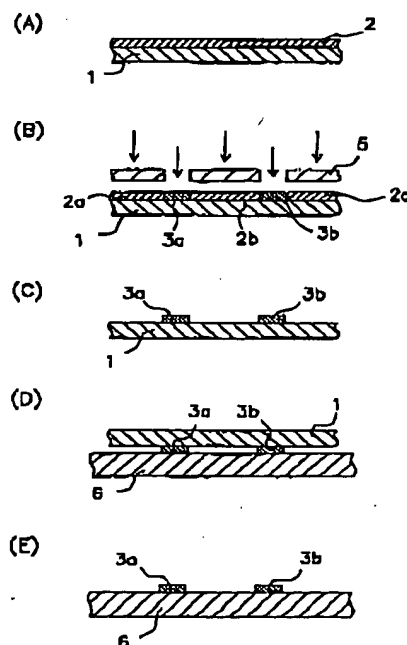
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性銅ペースト及びそれを用いた回路基板

(57) 【要約】

【課題】 基板との密着力が高く、微細かつ膜厚の大きい銅パターンを形成することが可能で、しかもゲル化が生じにくく、保存安定性に優れた感光性銅ペースト、それを用いた銅パターンの形成方法、回路基板、及びセラミック多層基板を提供する。

【解決手段】 酸性官能基を有する有機バインダ、銅粉末、及び感光性有機成分を混合してなる感光性銅ペーストの銅粉末として、表面が銅酸化物により被覆され、かつ、少なくとも表面から0.1 μm の厚さの表層においてはCuOが主成分である銅粉末を使用する。また、酸素含有量が0.8重量%以上、5重量%以下である銅粉末を使用する。



(2)

特開2002-169273

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】酸性官能基を有する有機バインダ、銅粉末、及び感光性有機成分を混合してなる感光性銅ペーストであって、

前記銅粉末として、表面が銅酸化物により被覆され、かつ、少なくとも表面から0.1 μ mの厚さの表層においてはCuOが主成分である銅粉末を使用することを特徴とする感光性銅ペースト。

【請求項2】前記銅粉末の酸素含有量が、0.8重量%以上、5重量%以下であることを特徴とする請求項1記載の感光性銅ペースト。

【請求項3】前記銅粉末の銅酸化物による被覆が、前記銅粉末を酸素含有雰囲気中で室温以上の温度に加熱することにより行われていることを特徴とする請求項1又は2記載の感光性銅ペースト。

【請求項4】焼成後に残存する焼成残存物の体積分率が、30%以上、89%以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の感光性銅ペースト。

【請求項5】前記有機バインダが、側鎖にカルボキシ基を有するアクリル系共重合体であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の感光性銅ペースト。

【請求項6】請求項1～5のいずれかに記載の感光性銅ペーストを支持体上に付与する工程と、前記感光性銅ペーストを露光、現像して、前記支持体上に所定の銅パターンを形成する工程と、前記支持体上に形成された前記銅パターンを基板上に転写する工程とを具備することを特徴とする銅パターンの形成方法。

【請求項7】基板上に、請求項1～5のいずれかに記載の感光性銅ペーストを用いて所定の銅パターンを形成し、これを焼成することにより回路が形成されていることを特徴とする回路基板。

【請求項8】請求項1～5のいずれかに記載の感光性銅ペーストを支持体上に付与する工程と、前記感光性銅ペーストを露光、現像して、前記支持体上に所定の銅パターンを形成する工程と、前記支持体上に形成された前記銅パターンをセラミックグリーンシート上に転写する工程と、前記銅パターンが転写されたセラミックグリーンシートを積層して積層体を形成する工程と、前記積層体を焼成する工程とを具備することを特徴とするセラミック多層基板の製造方法。

【請求項9】請求項8の方法により製造されたセラミック多層基板であって、請求項1～5のいずれかに記載の感光性銅ペーストを付与し、焼成することにより形成された銅パターンが、内部に配設され、又は内部及び表面に配設されていることを特徴とするセラミック多層基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

2

【発明の属する技術分野】本願発明は、回路基板や多層基板などを製造する場合において、基板表面や、多層基板を構成する各基板上に所望の電極パターン（銅パターン）を形成する際などに用いられる感光性銅ペースト及びそれを用いた銅パターンの形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、移動体通信機器、衛星放送受信機器、コンピュータなどの小型化に伴い、それらに用いられる高周波電子部品についても、小型化、高性能化が進められており、高周波電子部品の配線パターンについても、高密度化及び信号伝送の高速化への対応が強く求められるに至っている。そして、高周波電子部品の配線パターンの高密度化や信号伝送の高速化を達成するためには、配線パターンを微細化し、膜厚を大きく（厚膜化）することが必要になる。

【0003】従来より、高周波電子部品の配線パターンの形成には、銅などの多価金属からなる導電性金属粉末と有機バインダや有機溶媒からなる有機ビヒクルとを混合した導体ペーストを用いて絶縁性基板上にパターンを形成し、次いで、これを乾燥した後、焼成することにより所定の配線パターンを形成する方法が一般的に用いられている。

【0004】ところで、配線パターンを形成するにあたっては、スクリーン印刷法が一般的に用いられるが、この方法で配線パターンを微細化しようとした場合、配線パターンの配線幅や、配線と配線の間隔（配線間ピッチ）を50 μ m以下にすることは困難であり、一般的には、50 μ mの配線幅及び配線間ピッチがスクリーン印刷法による微細化の限界であると認識されている。

【0005】これに対して、特開平5-287221号公報、特開平8-227153号公報などには、感光性導体ペーストを用いたフォトリソグラフィ法による微細で、膜厚の大きい配線を形成する方法が提案されている。これらの方法は、導電性金属粉末、側鎖にカルボキシ基及びエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体、光反応性化合物、光重合開始剤などからなる感光性導体ペーストを、絶縁性基板上に塗布して乾燥した後、フォトリソグラフィ法によりパターンニングを行う方法である。

【0006】また、特開平6-224538号公報、特開平8-335757号公報などには、ガラス粉末を含有する感光性導体ペーストを用いたフォトリソグラフィ法による微細で、膜厚の大きい配線を形成する方法が提案されている。これらの方法は、感光性導体ペースト中にガラス粉末を含有させ、導体パターンとセラミック基板との接着性を向上させようとするものである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】近年、感光性導体ペーストを用いたフォトリソグラフィ法においては、環境への配慮から、水もしくはアルカリ水溶液による現像が可

3

能であることが望まれており、そのために、カルボキシル基などのプロトンを遊離する性質のある酸性官能基が有機バインダ中に導入されている。

【0008】しかしながら、そのような有機バインダを用いた場合、感光性導体ペースト中の導体として、多価金属、とくに銅を選択すると、溶液中に溶出した銅のイオンと、プロトン遊離後に生成される有機バインダのアニオンとが反応して、イオン架橋による3次元ネットワークが形成されてゲル化が生じる。感光性銅ペーストがゲル化すると、塗布することが困難になるばかりでなく、塗布することができたとしても現像が不安定になるという問題点がある。

【0009】ゲル化を防止する方法として、例えば特開平9-218509号公報ではリン酸などのリン含有化合物を、特開平9-218508号公報ではベンゾトリアゾールなどのアゾール構造を持つ化合物を、特開平9-222723号公報では酢酸などのカルボキシル基を有する有機化合物を、それぞれゲル化抑制剤として含有させた感光性導体ペーストが開示されている。しかしながら、これらのゲル化抑制剤を含有させる方法は、感光性銅ペーストがゲル化するまでの時間をいくらか延ばすことができるに過ぎず、これらのゲル化抑制剤を含有させたとしても、感光性銅ペーストの使用の困難性を解消することはできていないのが実情である。

【0010】また、特開平10-171107号公報では、有機溶剤として、3-メチル-3-メトキシブタノールを使用することによってゲル化の防止を図っている。しかしながら、乾燥状態のペースト中でもゲル化と似たような現象、すなわちイオン架橋による3次元ネットワークが形成されて実質的な分子量が高くなるという現象が起こって、未露光部が現像液に溶出しなくなるというような問題が生じる場合がある。

【0011】本願発明は、上記課題を解決するものであり、ゲル化が生じにくく、保存安定性に優れており、かつ、基板との密着力が高く、微細かつ膜厚の大きい銅パターンを形成することが可能な感光性銅ペースト、及びそれを用いた銅パターンの形成方法、さらには、回路基板及びセラミック多層基板を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本願発明者は、上記目的を達成するために種々の実験、検討を行い、酸性官能基を有する有機バインダと銅粉末を混合した系において、表面を銅酸化物で被覆した銅粉末を用いることにより、ゲル化を有効に抑制できることを見出し、さらに実験、検討を行って本願発明を完成した。

【0013】すなわち、本願発明（請求項1）の感光性銅ペーストは、酸性官能基を有する有機バインダ、銅粉末、及び感光性有機成分を混合してなる感光性銅ペーストであって、前記銅粉末として、表面が銅酸化物により

(3)

特開2002-169273

4

被覆され、かつ、少なくとも表面から0.1 μ mの厚さの表層においてはCuOが主成分である銅粉末を使用することを特徴としている。

【0014】本願発明（請求項1）の感光性銅ペーストは、銅粉末として、表面が銅酸化物により被覆され、かつ、少なくとも表面から0.1 μ mの厚さの表層においてはCuOが主成分であるような銅粉末を使用している。塗布前のペースト状態、塗布・乾燥後の塗膜状態のいずれの状態においても、ゲル化の発生を十分に抑制することが可能になる。したがって、この感光性銅ペーストを塗布し、露光、現像を行ってパターンニングした後、焼成することにより、微細で、膜厚の大きい銅パターンを効率よく形成することが可能になる。なお、本願発明の感光性銅ペーストにおいて、酸性官能基を有する有機バインダとは、カルボキシル基、ヒドロキシル基、スルホン酸基などのプロトンを遊離する性質のある官能基を有する物質からなる有機バインダ又は該官能基を有する物質を含む有機バインダを意味する広い概念であり、酸性官能基の具体的な種類に特別の制約はない。

【0015】本願発明の感光性銅ペーストにおいて、銅粉末として、少なくとも表面から0.1 μ mの厚さの表層においてはCuOが主成分であるような銅粉末を使用するようにしているのは、CuOを主成分とする表層の厚さが0.1 μ mより薄くなると、感光性銅ペーストの製造工程で混練した場合に、Cu₂Oを主成分とする領域（内層部）が銅粉末の最表層に現れやすくなることによる。

【0016】なお、本願発明において「CuOが主成分である」とは、モル割合においてCuOが50%を超えていることを意味する概念である。

【0017】また、本願発明の感光性銅ペーストにおいて用いられている感光性有機成分とは、従来から公知の光重合性、もしくは光変性化合物のことであって、例えば、（1）不飽和基などの反応性官能基を有するモノマーやオリゴマーと、芳香族カルボニル化合物などの光ラジカル発生剤の混合物、（2）芳香族ビスアジドとホルムアルデヒドの縮合体などのいわゆるジアゾ樹脂、（3）エポキシ化合物などの付加重合性化合物とジアリルヨウドニウム塩などの光酸発生剤の混合物、（4）ナフトキノンジアジド系化合物、などが例示される。これらの感光性有機成分のうち、特に好ましいのは、不飽和基などの反応性官能基を有するモノマーやオリゴマーと、芳香族カルボニル化合物などの光ラジカル発生剤との混合物である。

【0018】上記の光ラジカル発生剤としては、ベンジル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、ベンジルジメチルケタール、2-n-ブトキシ-

(4)

特開2002-169273

5

4-ジメチルアミノベンゾエート、2-クロロチオキサントン、2、4-ジエチルチオキサントン、2、4-ジイソプロピルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2-ジメチルアミノエチルベンゾエート、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、3、3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、2、4-ジメチルチオキサントン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2、2-ジメトキシ-1、2-ジフェニルエタン-1-オン、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、メチルベンゾイルフォルメート、1-フェニル-1、2-プロパンジオン-2-(α -エトキシカルボニル)オキシム、2-ペンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノン、ビス(2、6-ジメトキシベンゾイル)-2、4、4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド、ビス(2、4、6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイドなどが挙げられる。

【0019】また、上記の反応性官能基含有モノマー及びオリゴマーとしては、ヘキサンジオールトリアクリレート、トリプロピレングリコールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ステアリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、トリデシルアクリレート、カプロラクトンアクリレート、エトキシ化ノニルフェノールアクリレート、1、3-ブタンジオールジアクリレート、1、4-ブタンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化グリセリルトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレ-

6

ト、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1、4-ブタンジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1、6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1、3-ブチレングリコールジメタクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどが例示される。

【0020】また、本願発明による感光性銅ペーストにおいては、さらに紫外線吸収剤が含まれていることが望ましい。紫外線吸収剤を含むことによって、露光光線の吸収性を向上させることが可能になるとともに、光散乱による露光不良を最小限に抑えることが可能になる。なお、紫外線吸収剤としては、アゾ系赤色顔料、アミン系赤色染料などが例示される。

【0021】また、本願発明の感光性銅ペーストにおいては、基板との密着性を向上する目的で、ガラス粉末やセラミック粉末などの無機成分を添加してもよい。ガラス粉末としては、ホウ珪酸系ガラスなどの公知のガラス粉末を使用することが可能であり、また、セラミック粉末としては、アルミナやジルコニアなどをはじめ、結晶化ガラス系セラミック、ガラス複合系セラミック、非ガラス系セラミックなどの公知の低温焼結セラミック粉末も使用することが可能である。

【0022】ガラス粉末やセラミック粉末などの無機添加成分が多価金属化合物を含むものである場合において、多価金属は、ホウ素、鉛、亜鉛、ビスマス、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、チタン、ストロンチウム、ジルコニウム、マンガン、コバルト、ニッケル、鉄、イットリウム、ニオブ、ランタン及びルテニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の多価金属であってよい。

【0023】具体的には、ガラス粉末としては、 SiO_2 - PbO 系、 SiO_2 - ZnO 系、 SiO_2 - Bi_2O_3 系、 SiO_2 - K_2O 系、 SiO_2 - Na_2O 系、 SiO_2 - PbO - B_2O_3 系、 SiO_2 - ZnO - B_2O_3 系、 SiO_2 - Bi_2O_3 - B_2O_3 系、 SiO_2 - K_2O - B_2O_3 系、 SiO_2 - Na_2O - B_2O_3 系などの2価以上の価数を持つ多価金属の酸化物を含むものなどが使用可能である。

【0024】また、セラミック粉末としては、たとえば、鉛、亜鉛、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、チタン、ストロンチウム、ジルコニウム、マンガン、コバルト、ニッケル、鉄、イットリウム、ニオブ、ランタン及びルテニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の多価金属の酸化物、硼化物、窒化物、ケイ化物などのように、2価以上の価数を持つ多価金属の化合物を含むものが使用可能である。

【0025】これら無機添加成分中に多価金属成分が含まれる場合には、有機バインダ中の酸性官能基と反応し

7

てゲル化を生じることがある。無機添加成分中の多価金属成分と有機バインダ中の酸性官能基との反応を防止するには、以下に挙げる4種類の添加剤のうちの少なくとも1種類を添加することが有効である。

- (1) アニオン吸着性物質
- (2) チクソ剤
- (3) 沸点178℃以上のアルコール
- (4) 脂肪酸アミド

【0026】上記(1)のアニオン吸着性物質は、無機微粒子や有機微粒子の形態をとるものであってよい。無機微粒子としては、ハイドロキシアパタイト、ハイドロタルサイト、リン酸ジルコニウム、含水酸化アンチモンなどが好適である。また、有機微粒子としては、アニオン交換性樹脂などを用いることが可能で、例えば、

- ①ジビニルベンゼンと、アクリレート、メタクリレート又はアクリロニトリルとの共重合体を母体に、1級、2級、3級又は4級アミノ基をイオン交換基として導入したもの、
- ②トリビニルベンゼンと、アクリレート、メタクリレート又はアクリロニトリルとの共重合体を母体に、1級、2級、3級又は4級アミノ基をイオン交換基として導入したもの、
- ③トリメチロールプロパントリメタクリル酸エステルと、アクリレート、メタクリレート又はアクリロニトリルとの共重合体を母体に、1級、2級、3級又は4級アミノ基をイオン交換基として導入したもの、
- ④エチレングリコールジメタクリル酸エステルと、アクリレート、メタクリレート又はアクリロニトリルとの共重合体を母体に、1級、2級、3級又は4級アミノ基をイオン交換基として導入したものなどが挙げられる。

【0027】上記(2)のチクソ剤としては、一般に「増粘・ダレ止・沈降防止剤」や「ダレ止・沈降防止剤」、「顔料湿潤・分散・沈降防止剤」と言われているものを使用することが可能である。また、「増粘・ダレ止・沈降防止剤」としては、植物油系、ポリエーテル・エステル型界面活性剤、水添ひまし油系、水添ひまし油系とアマイド系の混合物、脂肪酸アマイドワックス系などが挙げられる。また、「ダレ止・沈降防止剤」としては、特殊脂肪酸系、硫酸エステル型・アニオン系界面活性剤、酸化ポリエチレン系、酸化ポリエチレン系とアマイド系の混合物などを使用することが可能である。また、「顔料湿潤・分散・沈降防止剤」としては、脂肪酸系多価カルボン酸、高分子ポリエステルのアミン塩、ポリエーテル・エステル型アニオン系界面活性剤、高分子量ポリカルボン酸の長鎖アミン塩、長鎖ポリアミノアマイドと高分子酸ポリエステル塩、長鎖ポリアミノアマイドとリン酸の塩、特殊変性ポリアマイド系、リン酸エステル系界面活性剤、高分子ポリエステル酸のアマイドアミン塩などを使用することが可能である。

【0028】また、上記の(3)の沸点が178℃以上

(5)

特開2002-169273

8

のアルコールとしては、1価、多価いずれのアルコールを使用することも可能である。1価のアルコールとしては、1-オクチルアルコール、2-オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、1-メチルシクロヘキサノール、トリメチルシクロヘキサノール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノニルエーテル、ジブチレングリコールモノメチルエーテル、ジブチレングリコールモノエチルエーテル、ジブチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールイソアミルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル、エチレングリコールベンジルエーテル、トリメチルヘキサノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、クレゾール、乳酸ブチル、ベンジルアルコール、ヒドロキシエチルアクリレート、フェネチルアルコール、メルカプトブタノール、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルピペラジン、シクロヘキサノンオキシム、ヒドロキシメトキシアリルベンゼン、ヒドロキシメトキシベンズアルデヒド、ヒドロキシメチルピペラジン、ヒドロキシプロピオニトリル、ヒドロキシアセトナフトン、ヒドロキシベンズアルデヒド、ヒドロキシアセトフェノン、ヒドロキシベンゾイミダゾール、フェニルフェノール、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシベンゾフェノン、ベンゾイン、チモール、ヒドロキシメトキシ安息香酸、ヒドロキシメチル安息香酸、ヒドロキシメチルピロン、ヒドロキシナフトエ酸、ヒドロキシナフトキノ、ヒドロキシノルボルネンジカルボキシイミド、ヒドロキシフェニル酢酸、ヒドロキシフェニルグリシン、ヒドロキシフタルイミド、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、ヒドロキシプロピオフェノン、ヒドロキシステアリン酸、ヒドロキシこはく酸イミド、ヒドロキシトルイル酸、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレートもしくはその混合物などが挙げられる。

【0029】多価のアルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ブチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ブテンジオール、ヘキサメチレングリコール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、ジエチレングリコール、ジブチレングリコール、トリエチレングリコール、トリブチレングリコール、グリセリン、ヘキサントリオール、ヘプタントリオール、トレイトール、エリトリトール、アラビトール、キシリトール、リビトール、アドニトール、グルシトール、マンニトール、イジトール、タリトール、ガラクトール、マリトール、ペルセイトール、ボレイトールなどが挙げられる。

9

【0030】また、上記(4)の脂肪酸アミドとしては、酢酸アミド、酪酸アミド、プロピオン酸アミド、吉草酸アミド、ヘキサン酸アミド、ヘプチル酸アミド、オクタン酸アミド、デカン酸アミド、ノナン酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミドなどが挙げられる。

【0031】なお、本願発明の感光性銅ペーストには、さらに必要に応じて、重合禁止剤などの保存安定剤、酸化防止剤、染料、顔料、消泡剤、界面活性剤などを適宜、添加することも可能である。

【0032】また、請求項2の感光性銅ペーストは、前記銅粉末の酸素含有量が、0.8重量%以上、5重量%以下であることを特徴としている。

【0033】銅粉末中の酸素含有量を、0.8重量%以上、5重量%以下の範囲とすることにより、塗布前のペースト状態及び塗布、乾燥後の塗膜状態のいずれの状態においても、効率よくゲル化の発生を抑制することが可能になる。なお、酸素含有量の範囲としては、0.8重量%以上、5重量%以下の範囲が好ましいが、これは、銅粉末中の酸素含有量が0.8重量%未満になると、感光性銅ペーストを製造する過程で、例えば3本ロールなどを用いて混練した場合に、Cu₂Oを主成分とする内層部が銅粉末の最表面に現れやすくなって、ゲル化を防止することができなくなり、また、銅粉末中の酸素含有量が5重量%を超えると、本願発明の感光性銅ペーストを用いて形成した銅パターンを還元焼成する工程における体積収縮率が大きくなり、形成される銅パターンの断線が発生しやすくなることによる。

【0034】また、請求項3の感光性銅ペーストは、前記銅粉末の銅酸化物による被覆が、前記銅粉末を酸素含有雰囲気中で室温以上の温度に加熱することにより行われていることを特徴としている。

【0035】銅粉末を酸素含有雰囲気中で室温以上の温度に加熱することにより、表面が銅酸化物により被覆され、かつ、少なくとも表面から0.1μmの厚さの表層においてはCuOが主成分であるような銅粉末を効率よく得ることが可能になり、本願発明を実効あらしめることができる。

【0036】銅粉末表面を銅酸化物で被覆する方法として、酸素含有雰囲気中で加熱する方法が望ましいのは、この方法では、銅粉末表面のCuOの状態を制御しやすく、緻密なCuO膜を形成することが可能であることによる。なお、本願発明においては、例えば、CuO吹き付け法や酸化剤含有溶液による酸化法により表面をCuO酸化物で被覆した銅粉末を用いることも可能であるが、CuO吹き付け法や酸化剤含有溶液による酸化法では、緻密なCuO膜を得ることが容易ではないことから、ゲル化を十分に防止する見地からは、酸素含有雰囲気中で加熱する方法により、表面をCuO酸化物で被覆した銅粉末を用いることが望ましい。

(6)

特開2002-169273

10

【0037】また、請求項4の感光性銅ペーストは、焼成後に残存する焼成残存物の体積分率が、30%以上、89%以下であることを特徴としている。

【0038】本願発明の感光性銅ペーストにおいては、焼成後に残存する焼成残存物の体積分率が、30%以上、89%以下の範囲にあることが望ましいが、これは、体積分率が30%未満になると、焼成時に体積収縮が激しくなり、形成される銅パターンに断線が発生する場合があります。また、体積分率が89%を超えると、形成されるパターン(焼成前の銅パターン)の強度が極めて弱くなり、焼成時にパターンが壊れてしまう場合があることによる。なお、本願発明において、焼成残存物の体積分率は、感光性銅ペーストのうち、乾燥時に除去される成分(有機溶剤など)を除いた固形分中に含まれる、焼成後に残存する無機成分(銅など)の体積分率を意味する。

【0039】また、請求項5の感光性銅ペーストは、前記有機バインダが、側鎖にカルボキシル基を有するアクリル系共重合体であることを特徴としている。

【0040】有機バインダとして、側鎖にカルボキシル基を有するアクリル系共重合体を用いることにより、ゲル化の発生を抑制しつつ、水もしくはアルカリ水溶液による現像を可能ならしめることができる。また、このような有機バインダは感光性有機バインダとしても有用である。

【0041】なお、有機バインダが側鎖にカルボキシル基を有するアクリル系共重合体である場合に、このアクリル系共重合体中のカルボキシル基と、銅粉末中のCu₂Oとが反応しやすいが、このような系においても、少なくとも表面から0.1μmの厚さの表層においてはCuOが主成分であるような銅粉末を用いることにより、ゲル化を確実に抑制することが可能になる。

【0042】なお、側鎖にカルボキシル基を有するアクリル系共重合体を含む有機バインダは、例えば、不飽和カルボン酸とエチレン性不飽和化合物を共重合させることにより製造することができる。不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸及びこれらの無水物などが挙げられる。一方、エチレン性不飽和化合物としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルなどのアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどのメタクリル酸エステル、フマル酸モノエチルなどのフマル酸エステルなどが挙げられる。また、アクリル系共重合体としては、以下のような形態の不飽和結合を導入したものを使用してもよい。

(1) 前記アクリル系共重合体の側鎖のカルボキシル基に、これと反応可能な、例えばエポキシ基などの官能基を有するアクリル系モノマーを付加したもの。

(2) 側鎖のカルボキシル基の代わりにエポキシ基が導入されてなる前記アクリル系共重合体に、不飽和モノカ

11

ルボン酸を反応させた後、さらに飽和又は不飽和多価カルボン酸無水物を導入したもの。

【0043】また、本願発明（請求項6）の銅パターンの形成方法は、請求項1～5のいずれかに記載の感光性銅ペーストを支持体上に付与する工程と、前記感光性銅ペーストを露光、現像して、前記支持体上に所定の銅パターンを形成する工程と、前記支持体上に形成された前記銅パターンを基板上に転写する工程とを具備することを特徴としている。

【0044】本願発明（請求項6）の銅パターンの形成方法は、本願発明（請求項1～5）の感光性銅ペーストを用いており、かかる感光性銅ペースト中の銅粉末は、少なくとも表面から0.1μmの厚さの表層においてはCuOが主成分となるように、表面が銅酸化物により被覆されているので、感光性銅ペーストのゲル化及び乾燥後の塗膜のゲル化を十分に抑制して、高精度に微細な銅パターンを形成することが可能になる。なお、本願発明において、基板とは、例えば、アルミナ基板のような焼成済みのセラミック基板などに限らず、未焼成のセラミックグリーンシートなどの種々の態様の転写対象を含む広い概念である。

【0045】また、本願発明（請求項7）の回路基板は、基板上に、請求項1～5のいずれかに記載の感光性銅ペーストを用いて所定の銅パターンを形成し、これを焼成することにより回路が形成されていることを特徴としている。

【0046】本願発明（請求項7）の回路基板は、絶縁性基板上に本願発明（請求項1～5）の感光性銅ペーストを用いて所定の銅パターンを形成し、これを焼成することにより形成された、微細かつ膜厚の大きい回路（銅パターン）を備えているので、従来の回路基板では実現することができなかったような高密度配線化、高速信号化を実現することが可能になる。

【0047】また、本願発明（請求項8）のセラミック多層基板の製造方法は、請求項1～5のいずれかに記載の感光性銅ペーストを支持体上に付与する工程と、前記感光性銅ペーストを露光、現像して、前記支持体上に所定の銅パターンを形成する工程と、前記支持体上に形成された前記銅パターンをセラミックグリーンシート上に転写する工程と、前記銅パターンが転写されたセラミックグリーンシートを積層して積層体を形成する工程と、前記積層体を焼成する工程とを具備することを特徴としている。

【0048】本願発明（請求項8）のセラミック多層基板の製造方法においては、本願発明（請求項1～5）の感光性銅ペーストが用いられており、かかる感光性銅ペースト中の銅粉末は、少なくとも表面から0.1μmの厚さの表層においてはCuOが主成分となるように、表面が銅酸化物により被覆されているので、感光性銅ペーストのゲル化及び乾燥後の塗膜のゲル化を十分に抑制し

(7)

特開2002-169273

12

て、高精度に微細な銅パターンを形成することが可能で、高密度配線化、高速信号化への対応性に優れたセラミック多層基板を得ることが可能になる。

【0049】また、本願発明（請求項9）のセラミック多層基板は、請求項8の方法により製造されたセラミック多層基板であって、請求項1～5のいずれかに記載の感光性銅ペーストを付与し、焼成することにより形成された銅パターンが、内部に配設され、又は内部及び表面に配設されていることを特徴としている。

【0050】本願発明（請求項9）のセラミック多層基板は、絶縁性基板上に本願発明（請求項1～5）の感光性銅ペーストを用いて形成された銅パターンを焼成することにより形成された、微細かつ膜厚の大きい銅パターンを備えているので、従来のセラミック多層基板では実現することができなかったような高密度配線化、高速信号化を実現することが可能になる。

【0051】なお、本願発明のように、銅酸化物により被覆され、少なくとも表面から0.1μmの厚さの表層においてはCuOが主成分であるような銅粉末を使用することにより、ゲル化が抑制されるのは、以下の理由によるものと考えられる。すなわち、室温・大気中の銅粉末は、表面から数nmレベルの最表層はCuOを主成分とする銅酸化物により被覆されているが、それより内側の領域ではCu₂Oが主成分となっている。そして、室温・大気中においてはCuOのほうがCu₂Oよりも安定で、CuOは有機バインダ中の酸性官能基と反応しないが、Cu₂Oは有機バインダ中の酸性官能基と反応しやすい。それゆえ、このような銅粉末を用いて感光性銅ペーストを製造した場合、感光性銅ペーストを製造する工程で、例えば3本ロールなどを用いてペーストを混練した場合に、薄い最表層（CuOを主成分とする層）がはがれて、銅粉末の最表層に、Cu₂Oが主成分となっている領域（内層部）が現れることになり、このCu₂Oが有機バインダ中の酸性官能基と反応してゲル化を生じる。

【0052】一方、本願発明のように、少なくとも表面から0.1μmの厚さの表層においてはCuOが主成分となるように、表面を銅酸化物によって被覆した銅粉末を用いた場合、CuOが主成分となっている領域の厚みが大きいため、感光性銅ペーストを製造する工程で、3本ロールなどを用いてペーストを混練した場合にも、銅粉末の最表層に、Cu₂Oが主成分となっている領域（内層部）が現れることはなく、Cu₂Oが有機バインダ中の酸性官能基と反応してゲル化を発生することを確実に抑制することが可能になる。

【0053】

【発明の実施の形態】 [実施形態1] 以下、本願発明の銅パターンの形成方法の実施形態を、図1を参照しつつ、具体的に説明する。なお、ここでは、感光性銅ペーストがネガ型である場合を例にとって説明するが、フォ

(8)

特開2002-169273

13

トマスクパターンを明暗反転させることにより、ポジ型の感光性銅ペーストを用いることも可能である。

【0054】まず、スピンコーター、スクリーン印刷、ドクターブレード法などにより、図1(A)に示すように、感光性銅ペーストを支持体1上に塗布し、40～100℃、10分～2時間の条件で乾燥して感光性銅ペーストによる塗膜2を形成する。

【0055】次いで、図1(B)に示すように、支持体1上の塗膜2に、所望のパターンが描画されたマスク5を介して、高圧水銀灯などからの活性光線を、20～5000mJ/cm²の露光量で照射し、塗膜2を所定のパターンに露光する。これにより、光線の照射された部分(露光部)3a及び3bは硬化し、後の現像処理によって現像されない領域となる。

【0056】次いで、図1(C)に示すように、露光部3a、3b及び未露光部2a、2b、2cからなる塗膜2に、炭酸ナトリウム水溶液などの汎用のアルカリ水溶液をスプレーシャワーなどの方法によって作用させ、未露光部2a、2b、2cをアルカリ水溶液に溶け出させる(すなわち現像する)ことにより、支持体1上に銅パターン3a、3bを形成する。

【0057】次いで、図1(D)に示すように、支持体1上の銅パターン3a、3bを、熱プレス装置を用いて、1～200MPa、50～150℃の条件下で、5秒～5分の時間をかけて、セラミックグリーンシート6上に熱転写する。

【0058】次いで、図1(E)に示すように、セラミックグリーンシート6から支持体1を剥離する。これにより、セラミックグリーンシート6上に微細かつ高精度、膜厚の大きい銅パターン(未焼成の銅パターン)3a、3bが形成される。

【0059】このように、本願発明の銅パターンの形成方法によれば、感光性銅ペーストのゲル化を抑制して、その支持体上への塗布を円滑に行うことができるとともに、乾燥後の塗膜についても、そのゲル化を十分に抑制することが可能で、露光処理及び現像処理を安定して実施することができるため、任意の基板上に高精度で微細な、膜厚の大きい銅パターンを形成することができる。

【0060】なお、転写用の支持体1としては、例えば、ポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ナイロンフィルムなどのフィルム状支持体を好適に用いることができる。

【0061】また、銅パターンの転写性を改善するために、フィルム状支持体上にシリコンコート、ワックスコート、メラミンコートなどの離型処理を施すことも可能であるが、本願発明の感光性銅ペーストは転写性に優れているため、通常、このような離型処理を必要とすることはない。但し、セラミックグリーンシートに使用されている有機バインダの種類・量によっては、支持体とセラミックグリーンシートとの剥離性が低い場合があるの

14

で、そのような場合は、適宜、公知の表面処理(離型処理)を施すことができる。

【0062】なお、上記セラミックグリーンシートは、セラミック粉末と有機ビヒクルとを混合したスラリーをシート状に成形したものなどが挙げられる。また、セラミックグリーンシートは、ガラス粉末が混合されたものであってもよい。さらに、有機ビヒクルに感光性有機成分を混合した感光性セラミックグリーンシートに、フォトリソグラフィ法によって微細なパイアホールなどを形成したものでもあってもよい。さらに具体的には、セラミックグリーンシートとしては、Al₂O₃などの絶縁性セラミック粉末、BaTiO₃などの誘電体セラミック粉末、ニッケル亜鉛フェライト、ニッケル亜鉛銅フェライトなどのフェライト系粉末、RuO₂、Pb₂Ru₂O₇、Bi₂Ru₂O₇、Mn・Co・Niの複合酸化物などの導電性セラミック粉末、PZTなどの圧電体セラミック粉末などをセラミック成分とする種々のセラミックグリーンシートを用いることが可能である。

【0063】また、上記実施形態1では、銅パターンを形成する基板としてセラミックグリーンシートを用いているが、本願発明の銅パターン形成方法は、プリント基板上に電極として銅パターンを形成する場合など、種々の用途に広く適用することが可能である。

【0064】[実施形態2] 図2は、本願発明の一実施形態にかかるセラミック多層基板を示す断面図である。なお、このセラミック多層基板は、本願発明の一実施形態にかかるセラミック多層基板の製造方法により製造されたものである。

【0065】このセラミック多層基板11は、絶縁体層12a、12b、12c、12d、12e及び12fと、誘電体層13a及び13bとを積層してなる多層回路基板である。また、セラミック多層基板11の内部には、内層銅パターン15やパイアホール16によって、コンデンサパターン、コイルパターン、ストリップラインなどが形成されている。さらに、セラミック多層基板11の一方主面上には、チップコンデンサなどのチップ部品20、厚膜抵抗体21、半導体IC22などが設けられており、表層銅パターン17や内層銅パターン15などにそれぞれ接続されている。

【0066】つぎに、このセラミック多層基板11の製造方法について説明する。まず、ガラス粉末、セラミック粉末及び有機ビヒクルを混合して、絶縁体セラミックグリーンシート用スラリーを調製する。また、同様にして、誘電体セラミックグリーンシート用スラリーを調製する。次いで、得られた各スラリーをドクターブレード法などによってシート状に成形し、50～150℃の温度で乾燥させて、絶縁体セラミックグリーンシート及び誘電体セラミックグリーンシートを作製する。

【0067】そして、得られた各セラミックグリーンシート上に、コンデンサパターンやコイルパターンなどの

15

銅パターンを形成する。また、各グリーンシートには、必要に応じてパイアホールを形成する。また、銅パターンは、上記実施形態1の銅パターンの形成方法に準じて形成する。

【0068】次いで、銅パターンやパイアホールが形成されたセラミックグリーンシートを積み重ね、圧着した後、所定温度にて焼成する。それから、さらに、本願発明の銅パターンの形成方法を適用して表層銅パターンを形成し、所定温度にて焼成する。次に、チップ部品20、半導体IC22を搭載し、厚膜抵抗体21を印刷する。これにより、図2に示すようなセラミック多層基板11が形成される。

【0069】このように、本願発明のセラミック多層基板の製造方法によれば、感光性銅ペーストのゲル化を抑制して、その支持体上への塗布を円滑に行うことができるとともに、乾燥後の塗膜についても、そのゲル化を十分に抑制することが可能で、露光処理及び現像処理を安定して実施することができるため、セラミックグリーンシートの基板上に高精度で微細な、膜厚の大きい銅パターンを形成することができる。そして、かかる銅パターンが形成されたセラミックグリーンシートを積み重ね、圧着した後、所定温度にて焼成することにより、高速信号化、高密度配線化に十分に対応したセラミック多層基板を効率よく製造することが可能になる。

【0070】また、本願発明の感光性銅ペーストを使って基板や支持体などに微細パターンを形成した後、機能性有機バインダを含む混合物を塗布して積層構造を形成し、焼成などの熱処理を施すことによって、多層回路基板や多層回路素子を製造することも可能である。なお、機能性有機バインダを含む混合物としては、前記セラミック粉末と有機バインダを混合したもの、銅、銀などの導電性金属粉末に有機バインダを混合したもの、ガラス粉末を混合したものなどが挙げられる。

【0071】【実施形態3】次に、本願発明の回路基板（もしくは回路素子）及びその製造方法について説明する。

【0072】本願発明の回路基板は、本願発明にかかる感光性銅ペーストを、スクリーン印刷法、スピンコート法などの方法によって基板上に塗布した後、乾燥し、露光・現像を行って、所定の銅パターン（未焼成の銅パターン）を形成した後、焼成などの熱処理を施すことによって製造される。なお、感光性銅ペーストを塗布した後の乾燥は、通常、40～100℃、10分～2時間の条件で行われる。

【0073】このようにして、本願発明にかかる感光性銅ペーストを用いて製造した回路基板においては、従来の感光性導体ペーストをスクリーン印刷法により印刷する方法では得ることができない、例えば、配線幅や、配線と配線の間隔が50μm以下の微細な配線パターンを形成することができたため、従来の回路基板では実現する

(9)

特開2002-169273

16

ことができなかった、高速信号化、高密度配線化を十分に実現することが可能になる。

【0074】なお、本願発明の回路基板においては、基板として、種々のセラミックグリーンシートを用いることが可能であり、その他にも、ガラス基板などを使用することが可能である。

【0075】なお、セラミックグリーンシート上に本願発明の感光性銅ペーストを塗布して、微細で膜厚の大きい銅パターンを形成した後、焼成などの熱処理を施すことにより回路基板を製造する方法としては、上記実施形態1（図1）に示した銅パターンの形成方法を適用することが可能であるが、その他にも、直接セラミックグリーンシート上に本願発明の感光性銅ペーストを塗布した後、フォトリソグラフィ法により微細パターンを形成する方法を適用することも可能である。

【0076】なお、本願発明の回路基板は、チップコンデンサ、チップLCフィルタなどの回路素子用基板や、VCO (Voltage Controlled Oscillator) やPLL (Phase Locked Loop) などのモジュール用基板であってよい。

【0077】また、本願発明による感光性銅ペーストを用いることにより、フォトリソグラフィ法における現像処理を安定して実施することができるので、パイアホールや配線などの電子回路に必須な銅パターンを微細に、かつ膜厚を大きく形成することが可能になるため、高周波特性に優れた小型の回路基板を確実に製造することが可能になる。したがって、チップインダクタ、チップ積層コンデンサなどの高周波チップ電子部品などの高密度化や信号の高速化に十分に対応することが可能になる。

【0078】

【実施例】以下、本願発明の実施例を示して本願発明をさらに具体的に説明する。

【0079】【実施例1】銅粉末を空气中、200℃・70RH%の条件下において24時間放置し、酸素含有量1重量%、平均粒径3μmの銅粉末Aを作製した。

【0080】この銅粉末Aについて、透過電子顕微鏡観察を行い、表面より厚み0.1μmの層においてはCuOが主成分となっていることを確認した。

【0081】それから、有機バインダ、銅粉末、反応性官能基含有モノマー、光重合開始剤、有機溶剤、及び紫外線吸収材を下記の割合で秤取し、混合した後、3本ロールミルによる混練を行い、感光性銅ペーストを作製した。

<有機バインダ>

メタクリル酸/メタクリル酸メチルの共重合割合が重量基準で25/75の共重合体（重量平均分子量=50,000）：2.0g

<銅粉末>

銅粉末A：15.0g

<反応性官能基含有モノマー>

(10)

特開2002-169273

17

18

トリメチロールプロパントリアクリレート: 1.0g

<光重合開始剤>

2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2

-モルフォリノプロパン-1-オン: 0.4g

2,4-ジエチルチオキサントン: 0.1g

<有機溶剤>

ジブピレングリコールモノメチルエーテル: 5.0g

<紫外線吸収材>

アゾ系赤色顔料: 0.1g

【0082】次いで、上記のようにして作製した感光性銅ペーストをアルミナ絶縁性基板上にスピンコーターによって塗布し、これを100℃にて1時間乾燥して、20μm厚の塗膜を形成した。

【0083】それから、得られた塗膜を24時間放置した後、露光処理を行った。なお、この実施例1では、ラインとスペースの比(ライン/スペース(L/S))=20/20(μm)のパターンが描画されたマスクを通して、高圧水銀灯の光線を250mJ/cm²の露光量で照射した。

【0084】その後、炭酸ナトリウム水溶液による現像処理を行うことにより、L/S=20/20(μm)の銅パターンを得た。そして、脱脂処理を施した後、90℃、N₂雰囲気中で焼成して、L/S=10/30

* (μm)の銅パターンを形成した。

【0085】ここで、上記組成の感光性銅ペーストについて、温度20℃の空気中における、作製直後、1日後、3日後、1週間後、2週間後、3週間後、1ヶ月後の各時点における保存状態(ゲル化の発生の有無)を観察した。その結果、上記組成の感光性銅ペーストはいずれの時点においてもゲル化しておらず、作製直後、1日後、3日後、1週間後、2週間後、3週間後、1ヶ月後のいずれの時点においても、絶縁性基板上にスピンコーターによる塗布を行い、かつ、フォトリソグラフィ法によるパターン形成を行うことが可能であることが確認された。

【0086】[実施例2] 粒径0.1μm以下のCuO粉末を、銅粉末に吹きつけることにより、CuOで被覆された銅粉末Bを作製した。

【0087】また、酸素含有雰囲気中、200℃の条件下で放置することにより種々の酸素含有量の銅粉末を作製した。上記実施例1の銅粉末A、上記銅粉末B、及び未処理の銅粉末Hとあわせて、種々の酸素含有量の各銅粉末C、D、E、F、Gの、CuO主成分層の有無、酸素含有量を表1に示す。

【0088】

【表1】

銅粉末の種類	銅化合物の被覆方法	CuO主成分層の有無	酸素含有量(質量%)
銅粉末A	空气中酸化	○	1
銅粉末B	CuO吹き付け法	○	1
銅粉末C	酸素含有雰囲気中酸化	○	0.8
銅粉末D	酸素含有雰囲気中酸化	○	0.7
銅粉末E	酸素含有雰囲気中酸化	○	5
銅粉末F	酸素含有雰囲気中酸化	○	6
銅粉末G	酸素含有雰囲気中酸化	×	1
銅粉末H	なし	×	0.2

【0089】なお、表1中の「CuO主成分層の有無」は、各銅粉末において表面から0.1μmの厚みの層においてCuOが主成分となっているかどうかを透過電子顕微鏡観察により確認した結果を示しており、「○」は表面から0.1μmの厚みの層においてCuOが主成分となっていることを示しており、「×」はCuOが主成分とはなっておらず、Cu₂Oが主成分となっていることを示している。

【0090】上記A～Gの銅粉末を使って、上記実施例

1の場合と同様の組成を有する感光性銅ペーストを作製し、温度20℃F、空気中にて、作製直後、1日後、3日後、1週間後、2週間後、3週間後、1ヶ月後の各時点における保存状態(ゲル化の発生の有無)を観察した。その結果を、銅粉末Aを用いた実施例1の感光性銅ペースト(試料番号1)についての結果と併せて表2に示す。

【0091】

【表2】

(11)

特開2002-169273

19

20

試料 番号	銅粉末の 種類	経過時間とゲル化の状態						
		作製 直後	1日後	3日後	1週間 後	2週間 後	3週間 後	1ヶ月 後
1	銅粉末A	○	○	○	○	○	○	○
2	銅粉末B	○	○	○	○	○	×	×
3	銅粉末C	○	○	○	○	○	○	○
4	銅粉末D	○	○	○	○	○	○	×
5	銅粉末E	○	○	○	○	○	○	○
6	銅粉末F	○	○	○	○	○	○	○
7	銅粉末G	○	○	○	○	×	×	×
8	銅粉末H	○	×	×	×	×	×	×

【0092】なお、表2のゲル化の状態についての評価において、「○」は、感光性銅ペーストがゲル化しておらず、ペーストの塗布が可能な状態であったことを示しており、「×

【0093】一方、CuO被覆を酸素含有雰囲気中で行い、表面より厚み0.1μmの層においてはCuOが主成分であり、銅粉末中に含まれる酸素含有量が0.8重量%以上である銅粉末を使用した、試料番号1、3、5、6の感光性銅ペーストにおいては、ゲル化が十分に防止され、1ヶ月後にも、ペーストの塗布を行うことが可能であることがわかる。

【0094】また、表面より厚み0.1μmの層においてCuOが主成分となっていない銅粉末Gを使用した試料番号7の感光性銅ペーストは、銅酸化物被覆を施していない銅粉末Hを使用して作製した試料番号8の感光性銅ペーストよりもゲル化するまでの時間は長くなっているものの、感光性銅ペーストが経時的にゲル化し、ペーストを塗布できなくなることがわかる。

【0095】また、CuO被覆を酸素含有雰囲気中酸化により行わずに、CuO吹き付け法により行った銅粉末Bを用いて作製した試料番号2の感光性銅ペースト、及び銅粉末中に含まれる酸素含有量が0.8重量%未満である銅粉末Dを用いて作製した試料番号4の感光性銅ペーストは、試料番号1、3、5、6の感光性銅ペーストに比べて、いくらか短期間でゲル化が生じるが、銅酸化物被覆を施していない銅粉末Hを使用して作製した試料番号8に比べて、ゲル化するまでの期間が大幅に長くなっており、それなりの効果が得られていることがわか

る。

【0096】なお、試料番号3、5、6の感光性銅ペーストを使用して、上記実施例1と同様の方法で、露光・現像・焼成を行ったところ、試料番号3、5の感光性銅ペーストを用いた場合には、銅パターンにはまったく断線が発生していなかったが、酸素含有量が5重量%を超える試料番号6の感光性銅ペースト（酸素含有量6重量%）を用いた場合には、形成された銅パターンに断線の発生が認められた。以上の結果から、酸素含有量を0.8〜5重量%の範囲とした場合に、最も好ましい結果が得られることがわかる。

【0097】【実施例3】

①ホウ珪酸系ガラス粉末37.3g、アルミナ粉末24.9g、メタクリル酸/メタクリル酸メチルの共重合割合が重量基準で25/75の共重合体（重量平均分子量=50,000）6.2g、エタノール3.1g、及びジプロピレングリコールモノメチルエーテル0.5gを混合して得たスラリーを、ドクターブレード法によってシート状に成形し、100℃で、1時間乾燥させてシート厚み30μmのセラミックグリーンシートを得た。

②次いで、上記実施例1の感光性銅ペーストを用い、実施例1と同様の方法で、L/S=20/20（μm）の銅パターンを、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に形成した。

③次いで、このPETフィルムを上記セラミックグリーンシートと重ね合わせ、10MPa、60℃の条件下で1分間熱プレスを行った後、PETフィルムを剥離することによって、銅パターンをセラミックグリーンシート上へ熱転写した。そして、同様の方法で銅パターンを形成したセラミックグリーンシートを5枚作成した。

④次いで、これらのセラミックグリーンシートを重ね合わせ、200MPa、60℃の条件下で1分間熱プレスを行った。

(12)

特開2002-169273

21

⑤そして、得られた積層圧着体を900℃下、N₂中で焼成した。これにより、L/S=10/30(μm)の銅パターンを内蔵したセラミック多層基板(多層アルミナ基板)を得ることができた。

【0098】[実施例4]

①上記実施例3と同様にして銅パターンを形成したPETフィルムに、ホウ珪酸系ガラス粉末37.3g、アルミナ粉末24.9g、メタクリル酸/メタクリル酸メチルの共重合割合が重量基準で25/75の共重合体(重量平均分子量=50,000)6.2g、エタノール3.1g、及びジプロピレングリコールモノメチルエーテル0.5gを混合して得たスラリー(実施例3と同じスラリー)をドクターブレード法によって塗布した。

②そして、これを50℃で、1時間乾燥し、10MPa、60℃の条件下で1分間熱プレスを行った後、PETフィルムを剥離した。そして、同様の方法でパターン形成されたセラミックグリーンシートを5枚作成した。

③次いで、これらのセラミックグリーンシートを重ね合わせ、200MPa、60℃の条件下で1分間熱プレスを行った。

④そして、得られた積層圧着体を900℃下、N₂中で焼成した。これにより、L/S=10/30(μm)の銅パターンが形成されたセラミック多層基板(多層アルミナ基板)を得ることができた。

【0099】

【発明の効果】本願発明(請求項1)の感光性銅ペーストは、銅粉末として、表面が銅酸化物により被覆され、かつ、少なくとも表面から0.1μmの厚さの表層においてはCuOが主成分であるような銅粉末を使用しているため、塗布前のペースト状態、塗布・乾燥後の塗膜状態のいずれの状態においても、ゲル化の発生を十分に抑制することが可能になる。したがって、この感光性銅ペーストを塗布し、露光、現像を行ってパターンニングした後、焼成することにより、微細で、膜厚の大きい銅パターンを効率よく形成することができる。

【0100】また、請求項2の感光性銅ペーストのように、銅粉末中の酸素含有量を0.8重量%以上、5重量%以下の範囲とした場合、塗布前のペースト状態及び塗布乾燥後の塗膜状態のいずれの状態においても、効率よくゲル化の発生を抑制することが可能になり、本願発明をより実効あらしめることができる。

【0101】また、請求項3の感光性銅ペーストのように、銅粉末を酸素含有雰囲気中で室温以上の温度に加熱するようにした場合、表面が銅酸化物により被覆され、かつ、少なくとも表面から0.1μmの厚さの表層においてはCuOが主成分であるような銅粉末を効率よく得ることが可能になり、本願発明を実効あらしめることができる。

【0102】また、請求項4の感光性銅ペーストのように、焼成後に残存する焼成残存物の体積分率を30%以

22

上、89%以下の範囲とすることにより、焼成時の体積収縮を抑制し、断線のない導体パターン(焼成後の銅パターン)をより確実に形成することが可能になる。

【0103】また、請求項5の感光性銅ペーストのように、有機バインダとして、側鎖にカルボキシ基を有するアクリル系共重合体を用いた場合、ゲル化の発生を抑制しつつ、水もしくはアルカリ水溶液による現像を可能ならしめることができる。また、このような有機バインダは感光性有機バインダとしても有用である。

【0104】また、本願発明(請求項6)の銅パターンの形成方法は、本願発明(請求項1~5)の感光性銅ペーストを用いており、かかる感光性銅ペースト中の銅粉末は、少なくとも表面から0.1μmの厚さの表層においてはCuOが主成分となるように、表面が銅酸化物により被覆されているので、感光性銅ペーストのゲル化及び乾燥後の塗膜のゲル化を十分に抑制して、高精度に微細な銅パターンを形成することが可能になる。

【0105】また、本願発明(請求項7)の回路基板は、絶縁性基板上に本願発明(請求項1~5)の感光性銅ペーストを用いて所定の銅パターンを形成し、これを焼成することにより形成された、微細かつ膜厚の大きい回路(銅パターン)を備えているので、従来の回路基板では実現することができなかったような高密度配線化、高速信号化を実現することが可能になる。

【0106】また、本願発明(請求項8)のセラミック多層基板の製造方法においては、本願発明(請求項1~5)の感光性銅ペーストが用いられており、かかる感光性銅ペースト中の銅粉末は、少なくとも表面から0.1μmの厚さの表層においてはCuOが主成分となるように、表面が銅酸化物により被覆されているので、感光性銅ペーストのゲル化及び乾燥後の塗膜のゲル化を十分に抑制して、高精度に微細な銅パターンを形成することが可能で、高密度配線化、高速信号化への対応性に優れたセラミック多層基板を得ることができる。

【0107】また、本願発明(請求項9)のセラミック多層基板は、絶縁性基板上に本願発明(請求項1~5)の感光性銅ペーストを用いて形成された銅パターンを焼成することにより形成された、微細かつ膜厚の大きい銅パターンを備えているので、従来のセラミック多層基板では実現することができなかったような高密度配線化、高速信号化を実現することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(A)、(B)、(C)、(D)、(E)は、本願発明の一実施形態にかかる銅パターンの形成方法を示す断面図である。

【図2】本願発明の一実施形態にかかるセラミック多層基板を示す断面図である。

【符号の説明】

1 支持体
2 塗膜

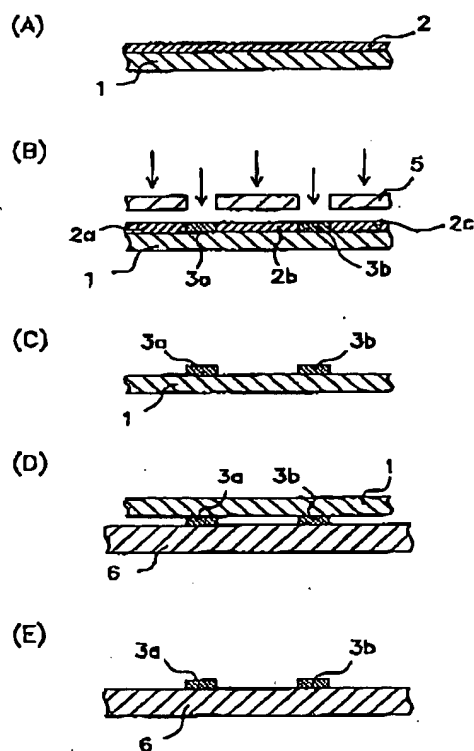
(13)

特開2002-169273

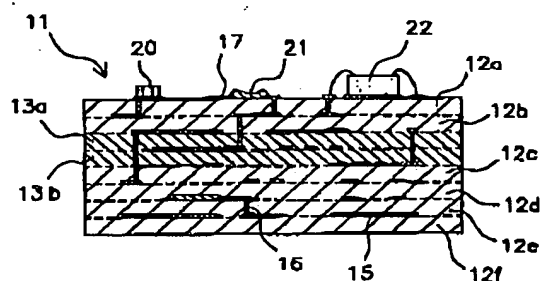
23
 2a、2b、2c 未露光部
 3a、3b 露光部（銅パターン）
 5 マスク
 6 セラミックグリーンシート
 11 セラミック多層基板
 12a、12b、12c、12d、12e、12f 絶縁体層

24
 13a、13b 誘電体層
 15 内層銅パターン
 16 パイアホール
 17 表層銅パターン
 20 チップ部品
 21 厚膜抵抗体
 22 半導体IC

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

C08L 101/02

G03F 7/40

H01B 1/00

1/22

H05K 1/09

3/20

3/46

521

FI

C08L 101/02

G03F 7/40

H01B 1/00

1/22

H05K 1/09

3/20

3/46

テーマコード(参考)

5E346

521 5G301

D

A

D

C

H

S

(14)

特開 2002-169273

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA11 AA14 AB17 AC01
AD01 BC13 BC42 CB14 CB43
CC09 FA29 FA35
2H096 AA27 BA05 EA02 HA01 HA07
4E351 AA07 BB01 BB24 BB31 CC11
CC12 CC22 DD04 DD33 DD52
DD56 EE03 EE13 GG01 GG11
4J002 BG031 BG041 BG051 CM002
CM052 DE096 EB107 EE037
EH077 EQ037 FD116 GQ02
5E343 AA02 AA23 BB24 BB72 DD03
DD56 DD64 FF02 GG02 GG08
GG11
5E346 AA02 AA05 AA12 AA15 AA22
AA32 AA51 CC16 CC32 DD02
DD13 DD34 EE24 EE25 EE28
GG06 GG08 GG09 HH11 HH26
HH31
5G301 DA06 DA42 DD01 DE03